

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

ATTY.'S DOCKET: FUKUNAGA-3

In re Application of: ) Art Unit:  
Akira FUKUNAGA, et al. ) Examiner:  
Appln. No.: 09/811,581 ) Washington, D.C.  
Filed: March 20, 2001 ) April 18, 2001  
For: COMPOSITE METALLIC... )

REQUEST FOR PRIORITY

Honorable Commissioner of Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Sir:

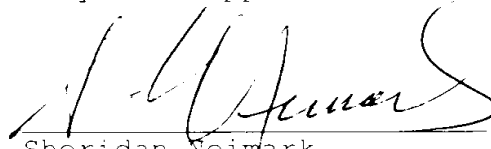
In accordance with the provisions of 37 C.F.R. §1.55 and the requirements of 35 U.S.C. §119, there is filed herewith a certified copy of: **Japanese**

Appln. No.: 2000-080445	Filed: March 22, 2000.
Appln. No.: 2000-174331	Filed: June 9, 2000.
Appln. No.: 2000-305209	Filed: October 4, 2000.

It is respectfully requested that applicant be granted the benefit of the priority date of the foreign application.

Respectfully submitted,

BROWDY AND NEIMARK, P.L.L.C.  
Attorneys for Applicant(s)

By   
Sheridan Neimark  
Registration No. 20,520

SN:ct  
Telephone No.: (202) 628-5197  
Facsimile No.: (202) 737-3528

日 本 国 特 許  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2000年 6月 9日

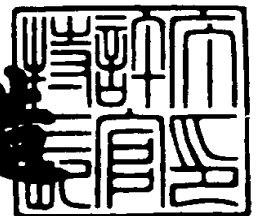
出 願 番 号  
Application Number: 特願2000-174331

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社荏原製作所

2001年 3月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3014313

【書類名】 特許願

【整理番号】 EB2195P

【提出日】 平成12年 6月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B22F 09/00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作  
    所内

    【氏名】 長澤 浩

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作  
    所内

    【氏名】 神子島 かおり

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作  
    所内

    【氏名】 江本 真樹子

【特許出願人】

    【識別番号】 000000239

    【氏名又は名称】 株式会社 荏原製作所

    【代表者】 前田 滋

【代理人】

    【識別番号】 100091498

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 渡邊 勇

【選任した代理人】

    【識別番号】 100092406

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 堀田 信太郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026996

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9112447

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合金属超微粒子及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 直径1～100nmのコア金属の周囲を、アルコール系水酸基を含む有機化合物で取り巻いた構造を持つ複合金属超微粒子。

【請求項2】 前記コア金属の金属成分は、Cu, Ag, Au, In, Si, Ti, Ge, Sn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, V, Cr及びBiの少なくとも1種であり、金属成分含有量が50～95重量%であることを特徴とする請求項1記載の複合金属超微粒子。

【請求項3】 前記アルコール系水酸基を含む有機化合物は、炭素数4以上の直鎖型アルコール、分岐型アルコールまたは水酸基を持つ芳香族化合物であることを特徴とする請求項1または2記載の複合金属超微粒子。

【請求項4】 アルコール系水酸基を含む有機化合物と請求項2記載の金属源となる金属塩を、前記アルコール系水酸基を含む有機化合物の分解開始温度以下かつ前記金属塩の分解還元温度以上で加熱することを特徴とする複合金属超微粒子の製造方法。

【請求項5】 アルコール系水酸基を含む有機化合物と請求項2記載の金属源となる金属塩を混合し、還元剤を加え加温することにより反応させることを特徴とする複合金属超微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複合金属超微粒子及びその製造方法に係り、特に分散安定性に優れ工業的規模で製造できるようにした複合金属超微粒子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

粒子径が100nm以下の金属超微粒子の製造方法としては、金属を真空中、若干のガスの存在下で蒸発させることによって気相中から金属の超微粒子を凝結

させて、超微細な金属微粒子を得るようにしたものが一般に知られている。しかしながら、このような物理的なプロセスを用いる方法では、①粒径分布のばらつきが大きいので、成膜のため加熱処理しても粒界が残ってしまい均一な金属膜が得られない、②1回の操作で得られる金属超微粒子の生成量が少ないので大量生産に向いていない、③金属を蒸発させるために電子ビーム、プラズマ、レーザー、誘導加熱等の装置が必要となり生産コストが高くなってしまう、等々の実用上の問題がある。

#### 【0003】

また、このような金属超微粒子は、単独で空気中に取り出すと凝集してしまうため、界面活性剤などを用いて溶剤中に分散して用いなければならないが、保存性など分散安定性という面では不十分であった。

#### 【0004】

さらに、水系の溶媒中で金属塩から発生する金属イオンを高分子の保護剤で安定化して得るようにした金属超微粒子の製造方法も報告されているが、このような金属超微粒子は、水系での扱いに限定されており、汎用性に乏しい。またこの場合も、金属超微粒子を安定化させるために高分子量の分散剤を使わざるを得ないため、金属含有量も低く、金属源としての期待は薄い。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

金属超微粒子にあっては、粒子状態で裸のまま集合させると、粒子同士が容易にくっついて凝集やチェーン状化が起こる。このため、金属超微粒子を互いに離れた状態で安定化させるためには、金属微粒子の表面に何らかの保護皮膜を形成する必要がある。しかも、金属超微粒子が、例えばより高い金属濃度においても粒子として安定であるためには、中心の金属コア部とその周りの保護皮膜とが安定に結合している必要がある。

#### 【0006】

また、金属超微粒子の工業的規模での生産過程を考慮した場合、安全かつ簡便に金属超微粒子を製造できるプロセスが望ましく、様々な分野での活用が可能な汎用性の高い金属超微粒子を生成することが要求される。

## 【 0 0 0 7 】

発明者らは、ある種の金属塩とアルコール系水酸基を含む有機化合物とを混合して熱分解する過程において、金属コアのまわりに金属アルコキシド的な結合でアルコールが結合した、安定した保護皮膜が形成された状態の複合金属超微粒子が生成されることを見いだした。

## 【 0 0 0 8 】

本発明は上記事情に鑑みて為されたもので、粒子径がより均一で分散安定性及び粒子として性状安定性に優れ、工業的規模で製造できるようなプロセスが簡便かつ安全な、複合金属超微粒子及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 9 】

## 【課題を解決するための手段】

請求項 1 に記載の発明は、直径 1 ～ 1 0 0 n m のコア金属の周囲を、多数のアルコール系水酸基を含む有機化合物で取り巻いた構造を持つ複合金属超微粒子である。

## 【 0 0 1 0 】

金属粒子の融点は粒径が小さくなると低下することが知られているが、その効果が現れはじめるのは 1 0 0 n m 以下である。2 0 n m 以下になるとその効果が顕著となり、特に 1 0 n m 以下になると融点が大きく低下する。従って、利用面を考えると、コア金属（金属超微粒子）の平均粒径は、1 ～ 2 0 n m であるのが好ましく、5 ～ 1 5 n m であるのが特に好ましい。また、アルコール系水酸基を含む有機化合物にコア金属を保護する保護皮膜としての役割を果たさせることで、利用時点で、保護皮膜の妨害も少なく低温で分解しやすいなどの利点があり、また溶媒中における分散安定性を向上させ、しかも粒子としての性状安定性を高めることができる。

## 【 0 0 1 1 】

請求項 2 に記載の発明は、前記コア金属の金属成分は、Cu, Ag, Au, In, Si, Ti, Ge, Sn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, V, Cr 及び Bi の少なくとも 1 種であり、金属成分含有量が 5 0 ～ 9 5 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属超微粒子である。こ

のような金属成分の金属源としては、例えば炭酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、蟻酸塩、酢酸塩、塩化物、安息香酸塩などが挙げられる。

#### 【 0 0 1 2 】

請求項 3 に記載の発明は、前記金属有機化合物は、炭素酸 4 以上の直鎖型アルコール、分岐型アルコールまたは水酸基を持つ芳香族化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の複合金属超微粒子である。

#### 【 0 0 1 3 】

請求項 4 に記載の発明は、アルコール系水酸基を含む有機化合物と請求項 2 記載の金属源となる金属塩を、前記アルコール系水酸基を含む有機化合物の分解開始温度以下かつ前記金属塩の分解還元温度以上で加熱することを特徴とする複合金属超微粒子の製造方法である。

請求項 5 に記載の発明は、アルコール系水酸基を含む有機化合物と請求項 2 記載の金属源となる金属塩を、前記アルコール系水酸基を含む有機化合物に加えてアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどの還元剤を加え加温し、前記金属塩の還元を行わせることを特徴とする複合金属超微粒子の製造方法である。

このような複合金属超微粒子は、液相中での化学的なプロセスにおいて作製することができるので、大がかりな真空装置を用いることなく、簡単な装置を用いて大量生産が可能である。また低温での生成が可能であるためエネルギー消費が軽減され、コストが安価である。更に、原料には環境に無害な物質を使用しているため、工業的にも安全である。しかも、非水系の溶媒中で粒子径の揃った金属超微粒子が得られるため、様々な分野での活用が期待される。

#### 【 0 0 1 4 】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

図 1 は、本発明の実施の形態の複合金属超微粒子の構造を模式的に示すもので、この複合金属超微粒子 1 0 は、実質的に金属成分からなるコア金属 1 1 と、このコア金属 1 1 の周囲を取り囲むアルコール系水酸基を含む有機化合物 1 2 とから構成されている。つまり、この複合金属超微粒子 1 0 は、アルコール系水酸基を含む有機化合物 1 2 と、出発物質である金属化合物由来の金属成分から構成さ



れており、その中心部がコア金属 1 1 からなり、その周りをアルコール系水酸基を含む有機化合物 1 2 がアルコキシド的結合により取り囲んでいる。

#### 【 0 0 1 5 】

このアルコール系水酸基を含む有機化合物 1 2 は、コア金属 1 1 の保護皮膜としての役割を果たすもので、このように、コア金属 1 1 の周囲をアルコール系水酸基を含む有機化合物 1 2 で被覆することにより、溶媒中において凝集する傾向が小さく、分散安定性が優れた複合金属超微粒子 1 0 が構成される。

この複合金属超微粒子 1 0 におけるコア金属 1 1 の比率は、通常は 5 0 ～ 9 5 重量%程度とすればよいが、例えば配線構の埋込み金属材料に用いる場合は、6 0 ～ 9 5 重量%程度、特に 7 0 ～ 9 5 重量%とするのが好ましい。

#### 【 0 0 1 6 】

前記複合金属超微粒子 1 0 のコア金属 1 1 の平均粒径は、通常 1 ～ 1 0 0 n m 程度、好ましくは 1 ～ 2 0 n m 程度、更に好ましくは 5 ～ 1 5 n m 程度である。金属粒子の融点は、粒径が小さくなると低下することが知られているが、その効果が現れはじめるのは 1 0 0 n m 以下であり、2 0 n m 以下になるとその効果が顕著となり、1 0 n m 以下になると更に顕著となり、金属の本来の融点以下で複合金属超微粒子 1 0 のコア金属 1 1 を溶融させることが可能となる。例えば、銀にあっては、その融点が 1 2 3 3 K ( 9 6 0 ℃ ) であるが、5 n m の粒子径の銀超微粒子にあっては、約 1 5 0 ℃ で銀が溶融する。

#### 【 0 0 1 7 】

これにより、例えば、コア金属 1 1 として、5 n m の粒径の銀超微粒子を使用し、この周囲をアルコール系水酸基を含む有機化合物 1 2 で取り囲んで構成した複合金属超微粒子 1 0 にあっては、このアルコール系水酸基を含む有機化合物 1 2 の分解温度が 1 5 0 ℃ 以下であれば 1 5 0 ℃ に、それ以上であればアルコール系水酸基を含む有機化合物 1 2 の分解温度に加熱することにより、互いに溶融した銀のみからなる皮膜を形成することができる。

しかしながら、粒子径が小さくなると逆に相対的に被覆有機物量が多くなりコア金属比率が減少するため、粒子径はある程度大きいことが望ましい。従って、好ましい粒子径は 5 ～ 1 5 n m となる。

## 【0018】

前記複合金属超微粒子10は、アルコール系水酸基を含む有機化合物、例えばステアリルアルコールの存在下で金属化合物、例えば炭素銀をその分解還元温度以上でかつアルコール系水酸基を含む有機化合物の分解開始温度程度に加熱することによって製造することができ、あるいは、アセトアルデヒドなどの還元剤を加え、加温することにより製造することができる。

## 【0019】

前記コア金属11の金属成分としては、Cu, Ag, Au, In, Si, Ti, Ge, Sn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, V, Cr及びBiの少なくとも1種が用いられ、アルコール系水酸基を含む有機化合物12としては、炭素数4以上の直鎖型アルコール、分岐型アルコールまたは水酸基を持つ芳香族化合物が用いられる。

## 【0020】

加熱温度は、アルコール系水酸基を含む有機化合物の分解還元温度程度でかつ金属化合物（金属塩）の分解温度以上である。例えばステアリルアルコールの場合、その分解開始温度が150℃あるので、150℃程度で且つ上記の金属化合物が分解する温度に保持すればよい。この場合、加熱雰囲気は、不活性ガス雰囲気であることが好ましいが、アルコール系水酸基を含む有機化合物12及び金属化合物の選択により、大気下においても加熱可能である。

加熱が終了した後、公知の精製法により精製を行う。精製法は例えば遠心分離、膜精製、溶媒抽出等により行えばよい。

## 【0021】

このように作製された複合金属超微粒子10を、例えばシクロヘキサン等の適当な有機溶媒中に分散させることにより、複合金属超微粒子分散液を作製する。このような複合金属超微粒子分散液は、分散粒子が非常に細かいので、複合金属超微粒子を混合して攪拌した状態ではほぼ透明であり、溶媒の種類、超微粒子濃度、温度等を適宜に選択することにより、表面張力、粘性等の物性値を調整することができる。

## 【0022】

## 【実施例】

## (実施例 1)

アルコール系水酸基を含む有機化合物としてステアリルアルコールを用い、金属源として炭酸銀を用いた。容積 1 L のナス型フラスコに前記試料を乳鉢で擦り合わせたものを入れ、150℃にて1時間加熱した。加熱に従って色調は、薄黄色から薄茶色、さらに紫色に変わった。紫色に変色と同時に気泡が発生し、体積膨張が生じた。反応終了後、アセトンを加え、沈殿精製を行った後、トルエン分散によりろ過精製及び風乾を行った。

この変性した粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒径が約 5 ~ 10 nm の超微粒子から構成されていた。さらに、粉末 X 線回折を行ったところ、金属銀のコアが確認された。

## 【0023】

また、吸光光度計により銀粒子特有の吸収スペクトルが得られた。更に、TG / DTA 測定により、銀の含有率が 80 % であることが分かった。

この複合金属超微粒子からなる粉末をトルエン及びキシレンに分散させたところ、いずれの場合にも沈殿は認められず、透明な状態となった。すなわち、可溶化状態となっていることが認められた。

これを複合金属超微粒子分散液として、基材の表面に  $1 \text{ cm}^2$  あたり 0.05 g となるように塗布し、乾燥した後、窒素雰囲気下において約 250℃で加熱した。すると、容易に焼成して銀コーティング膜が形成された。

## 【0024】

## (実施例 2)

アルコール系水酸基を含む有機化合物としてフェノールを用い、金属源として炭素銀を用いた。容積 1 L のナス型フラスコに前記試料を乳鉢で擦り合わせたものを入れ、180℃にて1時間加熱した。加熱に従って色調は、薄黄色から薄茶色、さらに紫色に変わった。紫色に変色と同時に気泡が発生し、体積膨張が生じた。反応終了後、アセトンを加え、沈殿精製を行った後、トルエン分散によりろ過精製及び風乾を行った。

この金属超微粒子を実施例 1 と同様の方法により基材に適用した。ただし、加

熱処理温度を300℃とした。すると、容易に焼成して銀コーティング膜が形成された。

## 【0025】

## (実施例3)

アルコール系水酸基を含む有機化合物質としてラウリルアルコールを用い、金属源として酢酸銅を用い、還元剤としてアセトアルデヒドを用いた。容積1Lのナス型フラスコに前記試料を乳鉢で擦り合わせたものを入れ、100℃にて1時間加熱した。加温に従って色調は、青色から薄茶色、さらに赤色に変わった。赤色に変色と同時に気泡が発生し、体積膨張が生じた。反応終了後、アセトンを加え、沈殿生成を行った後、トルエン分散によりろ過精製及び風乾を行った。

この変性した粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒径が約10~15nmの超微粒子から構成されていた。更に、粉末X線回折を行ったところ、金属銅のコアが確認された。

## 【0026】

また、吸光光度計により銀粒子特有の吸収スペクトルが得られた。更に、TG/DTA測定により、銅の含有率が85%であることが分かった。

この複合金属超微粒子からなる粉末をトルエン及びキシレンに分散させたところ、いずれの場合にも沈殿は認められず、透明な状態となった。すなわち、可溶化状態となっていることが認められた。

これを超微粒子分散液として、基材の表面に1cm<sup>2</sup>あたり0.05gとなるように塗布し、乾燥した後、水素添加窒素の還元雰囲気下において約250℃で加熱した。すると、容易に焼成して銅コーティング膜が形成された。

## 【0027】

## (実施例4)

アルコール系水酸基を含む有機化合物質としてエチレングリコールを用い、金属源として塩化白金を用いた。容積1Lのナス型フラスコに前記試料を乳鉢で擦り合わせたものを入れ、180℃にて1時間加熱した。加熱に従って色調は、薄黄色から薄茶色、更に灰色に変わった。灰色に変色と同時に気泡が発生し、体積膨張が生じた。反応終了後、アセトンを加え、沈殿精製を行った後、シクロヘキ

サン分散によりろ過精製及び風乾を行った。

この金属超微粒子を実施例 1 と同様の方法により基材に適用した。ただし、加熱処理温度を 3 0 0 ℃とした。すると、容易に焼成して白金コーティング膜が形成された。

#### 【0 0 2 8】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、平均粒径が 1 ～ 1 0 0 n m のコア金属とアルコール系水酸基を含む有機化合物とをアルコキシド的結合により安定化させ、アルコール系水酸基を含む有機化合物にコア金属を保護する保護皮膜としての役割を果たさせることで、溶媒中における分散安定性に優れ、しかも粒子としての性状安定性を高めてハンドリングがしやすく、溶媒を飛散させた後も、加熱分解されるまでは化学的安定性を維持することができて、工程管理が容易な複合金属超微粒子を提供することができる。

#### 【0 0 2 9】

しかも、液相中での化学的なプロセスにおいて低温反応操作により作製することができるので、大がかりな真空装置を用いることなく、簡単な装置を用いて通常の大気雰囲気下において大量生産が可能であり、コストが安価である。工業規模での操作で考慮が必要な副生成物も、無害な原料を使用しているため環境への負荷が低い。しかも、金属含有率が高く、非水系溶媒中で分散し、粒径が均一であるため、様々な用途が期待できる。更に、使用するアルコール系水酸基を含む有機化合物の種類、還元剤の種類及び反応条件を変えることによって、目的に応じた粒径及び金属含有量を得ることが可能である。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

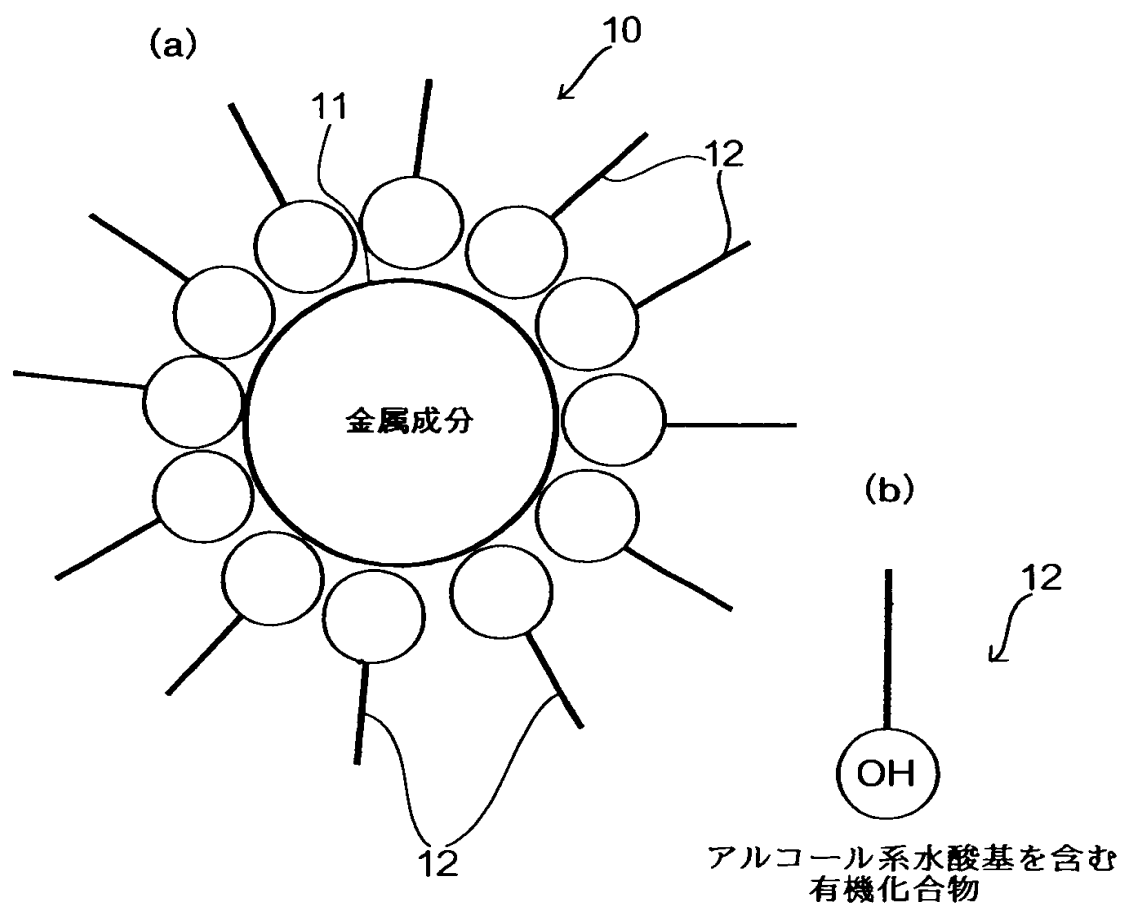
本発明の実施の形態の複合金属超微粒子の構造を模式的に示す図である。

##### 【符号の説明】

- 1 0      複合金属超微粒子
- 1 1      コア金属
- 1 2      アルコール系水酸基を含む有機化合物

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粒子径がより均一で分散安定性及び粒子として性状安定性に優れ、工業規模で製造できるようにした複合金属超微粒子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 直径  $1 \sim 100 \text{ nm}$  のコア金属 11 の周囲をアルコール系水酸基を含む有機化合物 12 で取り巻いた構造を持つ複合金属超微粒子 10 であって、アルコール系水酸基を含む有機化合物 12 の存在下で、金属塩、例えば炭酸塩、蟻酸塩または酢酸塩などの低温分解性の低分子量有機金属塩を反応させうる温度で加熱されることで製造される。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000239]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区羽田旭町11番1号
氏 名	株式会社荏原製作所